

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/38402 A1(51) Internationale Patentklassifikation: C08F 2/10,
201, B01J 19/20, 14/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11098

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. November 2000 (10.11.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19955861.2 20. November 1999 (20.11.1999) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEIDE, Wilfried
[DE/DE]; Am Wurmberg 16, 67251 Freinsheim (DE).

WICKEL, Stefan [DE/DE]; Rottwegshohl 5, 67281 Bissersheim (DE). DANIEL, Thomas [DE/DE]; Joseph-Hayden-Strasse 7, 67165 Waldsee (DE). NILGES, Joachim [DE/DE]; Keltenstrasse 21, 67071 Ludwigshafen (DE). HOFMANN, Jürgen [DE/DE]; Münchbuschweg 30 C, 67069 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, MX, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUSLY PRODUCING CROSS-LINKED FINE-PARTICLE GLEOUS POLYMERIZATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON VERNETZTEN FEINTEILIGEN GELFÖRMIGEN POLYMERISATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for continuously producing cross-linked, fine-particle geleous polymerizates by copolymerizing: a) water-soluble, monoethylenically unsaturated monomers; b) 0.001 to 5 mol %, with regard to monomers (a), of monomers containing at least two ethylenically unsaturated double bonds, and; (c) 0 to 20 mol %, with regard to monomers (a), of water-insoluble monoethylenically unsaturated monomers in 20 to 80 wt. % of an aqueous solution in the presence of an initiator and at temperatures ranging from 0 to 140 °C, whereby the aqueous solution of the monomers, together with the initiator and an inert gas, are continuously fed to a kneader-mixer having at least two shafts which rotate parallel to the axis. A number of kneading and transport elements are situated on the shafts and deliver the substances, which are added at the entry to the kneader-mixer, in an axial direction to the end of the mixer. The inventive method is characterized in that the proportion of the heat dissipation effected by evaporating water out of the reaction mixture equals at least 5 % of the reaction heat, and the proportion of the heat dissipation effected by product discharge equals at least 25 % of the reaction heat, and the remaining heat dissipation is effected by cooling the reactor walls.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zu kontinuierlichen Herstellung von vernetzten, feinteiligen, gelförmigen Polymerisaten durch Copolymerisieren von a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren, b) 0,001 bis 5 Mol -% bezogen auf die Monomere (a), mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Monomeren und c) 0 bis 20 Mol -% bezogen auf die Monomere (a) wasserunlöslichen monoethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Monomeren in 20 bis 80 gew. -%iger wässriger Lösung in Gegenwart von Initiator bei Temperaturen von 0 bis 140 °C, wobei man die wässrige Lösung der Monomeren zusammen mit dem Initiator und einem Inertgas kontinuierlich einem Mischkneteter mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen zuführt, wobei sich auf den Wellen mehrere Knet- und Transportelemente befinden, die eine Förderung der am Anfang des Mischkneters zugegebenen Stoffe in axialer Richtung zum Ende des Mischers bewirken, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Wärmeabfuhr durch Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch mindestens 5 % der Reaktionswärme und der Anteil der Wärmeabfuhr durch Produktaustrag mindestens 25 % der Reaktionswärme beträgt und die restliche Wärmeabfuhr Kühlung der Reaktorwände erfolgt.

WO 01/38402 A1

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

1

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten feinteiligen gelförmigen Polymerisaten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten feinteiligen gelförmigen Polymerisaten.

10

Aus der DE-OS 34 32 690 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten Polymerisaten bekannt, bei dem man wasserlösliche Monomere in Gegenwart eines Vernetzers und von Initiatoren in einem Kessel polymerisiert, der mit einer Mehrzahl

15 von parallel zueinander angeordneten rotierenden Rührerwellen ausgerüstet ist, die mit Rührerblättern versehen sind. Die Polymerisation wird kontinuierlich in einem Zweiarm-Typknetter oder beispielsweise in einem Dreischafstknetter durchgeführt. Bei diesem Reaktortyp findet eine starke Rückvermischung statt, so
20 daß die Monomerlösung auf das fein zerteilte wasserhaltige Gelpolymere gegeben wird und die Polymerisation des Monomeren auf der Oberfläche des Polymergels abläuft. Die so herstellbaren feinteiligen Polymerisatgele haben einen relativ hohen Restmonomergehalt.

25

Die EP-A-223 063 lehrt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten feinteiligen gelförmigen Polymerisaten in einem einwelligen zylindrischen Mischer, dessen Mischsegmente eine Förderung der Stoffe vom Anfang zum Ende des zylindrischen
30 Mixschers bewirken. Die Polymerisation wird bei einem Druck von 100 bis 800 mbar durchgeführt, was einen hohen apparativen Aufwand bedeutet, um den Druck zu regulieren. Die Monomere müssen über ein Druckhalteventil in den Reaktor dosiert werden, welches
35 unbefriedigend breites Verweilzeitspektrum und einen oszillierenden Produktaustrag.

Daher war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein apparativ einfaches Verfahren mit guter Raum/Zeit-Ausbeute zur Verfügung zu
40 stellen, dessen Produkt ein gleichmäßiges Polymergel mit geringem Restmonomergehalt ist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten, feinteiligen, gelförmigen Polymerisaten durch Copoly-
45 merisieren von

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

2

- a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- b) 0,001 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere (a), mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Monomeren und
- c) 0 bis 20 Mol-% bezogen auf die Monomere (a) wasserunlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren

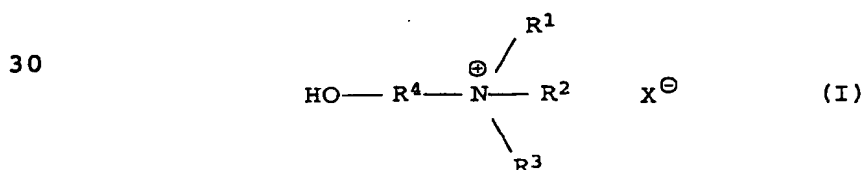
10 in 20 bis 80 gew.-%iger wäßriger Lösung in Gegenwart von Initiator bei Temperaturen von 0 bis 140°C, wobei man die wäßrige Lösung der Monomeren zusammen mit dem Initiator und einem Inertgas kontinuierlich einem Mischknetzer mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen zuführt, wobei sich auf den Wellen mehrere

15 Knet- und Transportelemente befinden, die eine Förderung der am Anfang des Mischkneters zugegebenen Stoffe in axialer Richtung zum Ende des Mixers bewirken, gefunden, bei dem der Anteil der Wärmeabfuhr durch Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch mindestens 5 % der Reaktionswärme und der Anteil der Wärmeabfuhr

20 durch Produktaustrag mindestens 25 % der Reaktionswärme beträgt und die restliche Wärmeabfuhr über Kühlung der Reaktorwände erfolgt.

Wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere der Gruppe

25 (a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte C₃- bis C₆-Carbonsäuren, deren Amide und Ester mit Aminoalkoholen der Formel



35 in der R⁴ C₂ bis C₅-Alkylen und R¹, R², R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl bedeuten. Bei diesen Verbindungen handelt es sich beispielsweise um Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure

40 sowie den Alkali- oder Ammoniumsalzen dieser Säuren, Acrylamid, Methacrylamid, Crotonsäureamid, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Dimethylamino-

45 neopentylacrylat und Dimethylaminoneopentylmethacrylat. Die basischen Acrylate und Methacrylate werden in Form der Salze mit starken Mineralsäuren, Sulfonsäuren oder Carbonsäuren oder in

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

3

quaternisierter Form eingesetzt. Das Anion X^{\ominus} für die Verbindungen der Formel I ist der Säurerest der Mineralsäuren bzw. der Carbonsäuren oder Methosulfat, Ethosulfat oder Halogenid aus einem Quaternierungsmittel.

5

Weitere wasserlösliche Monomere der Gruppe (a) sind N-Vinylpyrrolidon, Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder Alkali- bzw. Ammoniumsalze der Vinylsulfonsäure. Die anderen Säuren können ebenfalls entweder in nicht neutralisierter Form oder in partiell bzw. bis zu 100 % neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Als wasserlösliche Monomere der Gruppe (a) eignen sich auch Diallylammoniumverbindungen, wie Dimethyldiallylammoniumchlorid, Diethyldiallylammoniumchlorid oder Diallylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazoliumverbindungen, wie Salze oder Quaternisierungsprodukte von N-Vinylimidazol und 1-Vinyl-2-methylimidazol, und N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-n-propylimidazolin, die ebenfalls in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Bevorzugte Monomere der Gruppe (a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure sowie die Alkali- oder Ammoniumsalze dieser Säuren, Acrylamid und/oder Methacrylamid. Diese Monomere können in jedem beliebigen Verhältnis miteinander copolymerisiert werden.

Die Polymerisation der Monomere der Gruppe (a) erfolgt in Gegenwart von Vernetzern (Monomere der Gruppe (b)). Die Vernetzer enthalten mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 126 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandiololdiacrylat, Hexandiololdiacrylat, Hexandiololdimethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraallylethylen-diamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 126 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z.B. N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylate, Pentaerythrittriallylether und/oder

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

4

Divinylnharnstoff. Die Monomere der Gruppe (b) werden in Mengen von 0,001 bis 5, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Mol-% bezogen auf die Monomere (a) bei der Copolymerisation eingesetzt.

- 5 Die Copolymerisation der Monomere der Gruppen (a) und (b) kann - sofern eine Änderung der Eigenschaften der Copolymerisate gewünscht wird - zusätzlich noch in Gegenwart von Monomeren der Gruppe (c) durchgeführt werden. Als Monomere der Gruppe (c) kommen beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 10 Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril in Betracht. Außerdem eignen sich Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden einwertigen Alkoholen, z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Iso- 15 butylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, die entsprechenden Ester der Methacrylsäure, Fumarsäurediethylester, Maleinsäurediethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuredibutylester, Vinylacetat und Vinylpropionat. Sofern die Monomere der Gruppe (c) zur Modifizierung der wasserlöslichen 20 Polymerisate verwendet werden, setzt man 0,5 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Mol-% bezogen auf die Monomere (a) ein.

- Die wasserunlöslichen Monomere können, falls sie bei der Copolymerisation miteingesetzt werden, mit Hilfe von Emulgatoren in der 25 wässrigen Lösung fein verteilt werden. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise ethoxylierte Nonylphenole, ethoxyliertes Ricinusöl, Alkylsulfate, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbite, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester und Alkylsulfonate. Die Emulgatoren werden in einer Menge von 0 bis 3 Gew.-% bezogen 30 auf die Monomere (a) eingesetzt.

- Die Polymerisation kann gegebenenfalls in Gegenwart der üblichen Polymerisationsregler erfolgen. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise Thioverbindungen, wie Thioglykolsäure, Mer- 35 captoalkohole, z.B. 2-Mercaptoethanol, Mercaptopropanol und Mercaptobutanol, Dodecylmercaptan, Ameisensäure, Ammoniak und Amine, z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triethylamin, Morpholin und Piperidin.

- 40 Die Monomere (a), (b) und gegebenenfalls (c) werden in 20 bis 80, vorzugsweise 20 bis 50, insbesondere 30 bis 45 gew.-%iger wässriger Lösung in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren miteinander copolymerisiert. Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfal- 45 lende Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

5

wasserlöslichen Katalysatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohehexanoat, tert.-Butylperisobuty-
10 rat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylper-3,5,5-tri-methylhexanoat und tert.-Amylperneodekanoat. Weitere geeignete Polymerisationsinitiatoren sind Azostarter, z.B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N-di-
15 methylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z.B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Mol%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere.

20

Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfit, -sulfit, -thio-
25 sulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumpyrosulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren
30 verwendet man $1 \cdot 10^{-5}$ bis 1 Mol.-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysatorsystems und $1 \cdot 10^{-5}$ bis 5 Mol.-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators. Anstelle der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators oder zusätzlich kann man auch einen oder mehrere wasserlösliche Azostarter verwenden.

35

Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein Redoxsystem bestehend aus Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt. In einer üblichen Ausführungsform werden diese Komponenten in den Konzentrationen $1 \cdot 10^{-2}$ Mol.-% Wasser-
40 stoffperoxid, 0,084 Mol.-% Natriumperoxodisulfat und $2,5 \cdot 10^{-3}$ Mol.-% Ascorbinsäure bezogen auf die Monomere eingesetzt.

Die wäßrige Monomerlösung kann den Initiator gelöst oder dispergiert enthalten. Die Initiatoren können jedoch auch getrennt von
45 der Monomerlösung dem Mischknetter zugeführt werden.

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

6

Die Monomerlösung wird vor der Polymerisation von Restsauerstoff befreit. Dies geschieht mittels Inertgas, welches im Gleichstrom, Gegenstrom oder dazwischenliegenden Eintrittswinkeln eingeleitet werden kann. Eine gute Durchmischung kann beispielsweise mit Düsen, statischen oder dynamischen Mischern oder Blasensäulen erzielt werden.

Die Monomerlösung wird ebenfalls mit einem Inertgasstrom durch den Reaktor geführt. Bevorzugt beträgt der Massendurchsatz an Monomerlösung mindestens 1000, besonders bevorzugt mindestens 2000 und insbesondere mindestens 3000 kg/hm³ (Reaktorvolumen) und der Inertgasstrom mindestens 100 l/hm³ (Reaktorvolumen).

Als Inertgase können unabhängig voneinander Stickstoff, ein Edelgas wie Argon, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Schwefelhexafluorid oder Mischungen dieser Gase verwendet werden. Dabei ist es möglich das Inertgas ganz oder teilweise durch eine chemische Reaktion im Mischknetter zu erzeugen. Bevorzugt wird Stickstoff als Inertgas eingesetzt.

20

Das Reaktorvolumen kann je nach gewünschtem Umsatz variieren. Vorzugsweise beträgt das Reaktorvolumen mindestens 0,1 m³ besonders bevorzugt 0,2 bis 20 m³ und insbesondere 0,2 bis 12 m³.

25 Während an der Zugabestelle der Monomeren in den Mischer die Stoffe in flüssiger Form vorliegen geht die Konsistenz der Reaktionsmischung über einen hochviskosen Zustand in ein krümeliges Gel über, das durch die kontinuierliche Förderwirkung des Mixers am Ende des Mixers ausgetragen wird. Bei der Polymerisation entsteht ein Gel, das im Mischer zu einem feinteiligen krümeligen Gel zerteilt und als solches dann ausgetragen wird. Wichtig ist dabei, daß während der Polymerisation im Mischer ein Teil des Wasser entfernt wird, so daß am Ende des Mixers krümelige Gelteilchen mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 100 Gew.-% anfallen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Mischknetter sind von der Firma List erhältlich und beispielsweise in der CH-A-664 704, EP-A-517 068, WO 97/12666, DE-A-21 23 956, EP-A-603 525, DE-A-195 36 944 und DE-A-4 118 884 beschrieben.

Solche Knetter mit 2 Wellen erzielen durch die Anordnung der Knet- und Transportelemente eine hohe Selbstreinigung, die für eine kontinuierliche Polymerisation eine wichtige Anforderung ist. Vorzugsweise rotieren die beiden Wellen gegenläufig zueinander.

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

7

Auf der Rührwelle sind die Scheibensegmente propellerartig angeordnet. Als Knet- und Transportelemente sind z.B. wandgängige Mischbarren sowie L- oder U-förmig ausgeformte Aufsätze geeignet.

- 5 Der Mischkneteter kann nach Bedarf beheizt oder gekühlt werden. Die Monomerlösung wird darin bei einer Temperatur in dem Bereich von 0 bis 140°C und unter Normaldruck polymerisiert. Bevorzugt beträgt die Temperatur 20 bis 120°C und insbesondere 40 bis 120°C. Die maximale Temperatur beträgt bei einer bevorzugten Verfahrens-
- 10 variante mindestens 70°C, besonders bevorzugt mindestens 80°C und insbesondere mindestens 90°C, die Abgastemperatur mindestens 60°C, besonders bevorzugt mindestens 80°C und insbesondere mindestens 90°C und die Produkttemperatur beim Austrag aus dem Reaktor mindestens 60°C, besonders bevorzugt mindestens 75°C und insbesondere
- 15 mindestens 85°C.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß der Anteil der Wärmeabfuhr durch Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch mindestens 15 % und besonders bevorzugt min-

20 destens 25 % der Reaktionswärme beträgt.

Ferner werden Verfahrensvarianten bevorzugt bei denen der Anteil der Wärmeabfuhr durch den Produktaustrag mindestens 45 % und insbesondere mindestens 55 % der Reaktionswärme beträgt.

- 25 Bevorzugt werden Verfahren, bei denen die Reaktionswärme zu insgesamt mindestens 50 %, besonders bevorzugt zu mindestens 70 % und insbesondere zu mindestens 90 % durch Produktaustrag und Wasserverdampfung abgeführt wird.

30 Nach einer ganz besonders bevorzugten Verfahrensvariante findet keine Wärmeabfuhr über die Kühlung der Reaktorwände statt.

Das bei der Polymerisation anfallende Gel hat einen Wassergehalt

35 von 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 70 Gew.-%. Dieser relativ geringe Feuchtigkeitsgehalt bei bereits rieselfähigem Gel, das nicht verklumpt, senkt die anschließend zur Trocknung aufzubringende Energie.

- 40 Das Herstellverfahren zeichnet sich durch geringe Verweilzeiten im Reaktor und damit eine gute Raum/Zeit Ausbeute aus. So werden selbst bei Verweilzeiten unter 30 Minuten bei einem Reaktorvolumen von 300 l feinteilige gelförmige Polymerisate mit einem sehr geringen Restmonomergehalt gefunden. Dies erspart die sonst
- 45 aufwendigen Abtrennverfahren und erhöht die Ausbeute. Besonders bevorzugt werden Verfahrensvarianten mit einem hohen Massendurch-

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

8

satz, der Verweilzeiten unter 20 Minuten und sogar unter 10 Minuten ermöglicht.

Das den Reaktor verlassende Polymergel wird im Anschluß in einem Verweilbehälter bei Temperaturen von 50 bis 120°C vorzugsweise 80 bis 100°C gelagert. Die Verweilzeit beträgt in der Regel 0 bis 3 Stunden, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten. Der Behälter kann ein nach oben offener Behälter sein, möglich ist jedoch auch ein verschlossener Behälter, an den ein leichtes Vakuum angelegt wird.

10

Der Trocknungsschritt kann nach allen bekannten Verfahrensweisen erfolgen, z.B. in einer Wirbelschicht, auf einem Umlufttrocknungsband, Vakuumtrocknungsband oder mit Hilfe einer Mikrowellentrocknung, oder bevorzugt unter vermindertem Druck in einem ein-

15 welligen Knetter unter intensivem Durchkneten des Polymergels.

Dieser Trocknungsschritt wird vorzugsweise in einem ein- oder mehrwelligen Knetter bei einem Druck von 5 bis 300, vorzugsweise 20 bis 70 mbar und Temperaturen von 30 bis 170 C durchgeführt.

Nach dem Trocknen erhält man ein rieselfähiges Polymergel, das

20 eine sehr hohe Wasseraufnahme hat und als Bodenverbesserungsmittel bzw. als Absorptionsmittel in Hygieneartikeln, z.B. Windeln Verwendung finden kann. Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe.

25

Beschreibung der Testmethoden:

Zentrifugenretentionskapazität CRC:

30 Zu Bestimmung der CRC wurden 0,2 g hydrogel-formendes Polymer (Kornfraktion 106 - 850 µm) in einem 60 x 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wurde. Der Teebeutel wurde dann in einen Überschuß von 0,9 gew.-%iger Kochsalzlösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalz-Lösung / 1 g hydrogel-formen-
35 des Polymer). Nach 30 Minuten Quellzeit wurde der Teebeutel aus der Kochsalz-Lösung genommen und bei 250 G drei Minuten zentrifugiert. Durch Wägung des zentrifugierten Teebeutels wurde die von dem hydrogel-formenden Polymer festgehaltene Flüssigkeitsmenge ermittelt.

40

Absorption unter Gewichtsbelastung AUL 0,7 psi (4826,5 Pa)

45 Die Meßzelle zur Bestimmung der AUL 0,7 psi (4826,5 Pa) ist ein Plexiglas-Zylinder mit einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Höhe von 50 mm, der an der Unterseite einen angeklebten Edelstahl-Siebboden mit einer Maschenweite von 36 µm besitzt. Zu der Meßzelle gehört weiterhin eine Plastikplatte mit einem Durch-

messer von 59 mm und ein Gewicht, welches zusammen mit der Plastikplatte in die Meßzelle hineingestellt werden kann. Das Gewicht der Plastikplatte und des Gewichts beträgt zusammen 1345 g. Zur Durchführung der Bestimmung der AUL 0,7 psi (4826,5 Pa) wird das Gewicht des leeren Plexiglas-Zylinders und der Plastikplatte gemessen und als W_0 notiert. Dann werden $0,900 \pm 0,005$ g hydrogel-formendes Polymer (Korngrößenverteilung: 150 - 800 μ m) in den Plexiglas-Zylinder eingewogen und möglichst gleichmäßig auf dem Edelstahl-Siebboden verteilt. Anschließend wird die Plexiglasplatte vorsichtig in den Plexiglaszylinder hineingelegt, die gesamte Einheit gewogen und das Gewicht als W_a notiert. Nun wird das Gewicht auf die Plastikplatte in dem Plexiglas-Zylinder gestellt. In die Mitte einer Petrischale mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 30 mm wird eine keramische Filterplatte mit einem Durchmesser von 120 mm und der Porosität 0 gelegt und soviel 0,9 gew.-%ige Natriumchlorid-Lösung eingefüllt, daß die Flüssigkeitsoberfläche mit der Filterplattenoberfläche abschließt, ohne daß die Oberfläche der Filterplatte bedeckt wird. Anschließend wird ein rundes Filterpapier mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Porengröße <20 μ m (Schwarzband 589 von Schleicher & Schüll) auf die keramische Filterplatte gelegt. Der hydrogel-formendes Polymer enthaltende Plexiglaszylinder wird mit Plastikplatte und Gewicht nun auf das Filterpapier gestellt und dort für 60 Minuten belassen. Nach dieser Zeit wird die komplette Einheit aus der Petrischale vom Filterpapier herausgenommen und anschließend das Gewicht aus dem Plexiglaszylinder entfernt. Der gequollene Hydrogel enthaltende Plexiglaszylinder wird zusammen mit der Plastikplatte ausgewogen und das Gewicht als W_b notiert. Die AUL 0,7 psi (4826,5 Pa) berechnet sich gemäß:

30

$$\text{AUL } 0,7 \text{ psi} = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

35 Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

Zusammensetzung der eingesetzten Reaktionslösung:

40 Gew.-% Monomer, vor der Polymerisation bestehend aus Acrylsäure und Natriumacrylat mit einem Neutralisationsgrad der Acrylsäure von 77 mol-%. Es wurde Acrylsäure neutralisiert (Spezifikation: mind. 99,5 Gew.-% Acrylsäure, max. 0,1 Gew.-% Wasser, max. 500 ppm Diacrylsäure, 180-200 ppm Monomethylhydrochinon-ether, <2000 ppm Essigsäure, <600 ppm Propionsäure). Nach der Neutralisation wurde die Mischung maximal 6 Stunden gelagert ehe sie zur Polymerisation eingesetzt wurde. Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation wurde folgendes System verwendet:

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

10

0,005 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 0,006 Gew.-% Ascorbinsäure und 0,28 Gew.-% Natriumperoxodisulfat, wobei alle Mengenangaben auf die in der Reaktionslösung vorhandenen Monomere - ausgedrückt als Acrylsäure - bezogen sind. Als mehrfach ethylenisch unge-
5 sättigter Vernetzer wurde Polyethylenglykol-400-diacrylat (Cray Valley) in einer Einsatzmenge von 0,45 Gew.-% bezogen auf die in der Reaktionslösung vorhandenen Monomere - ausgedrückt als Acrylsäure - verwendet. Der Vernetzer wurde zusammen mit der wäßrigen Monomerlösung gemischt und diese Lösung durch Einleiten von
10 Stickstoff inertisiert.

Die einzelnen Komponenten dieser Reaktionslösung (verdünnte wäßrige Lösungen von Wasserstoffperoxid, Ascorbinsäure, Natriumperoxodisulfat und die Monomer/Vernetzerlösung) wurden getrennt
15 in den Knetreaktor eindosiert und dort während des Einlaufens im Reaktor gemischt, wobei die Polymerisation schon während des Mischens zügig startete.

Es wurden 600 kg/h Reaktionslösung in einen List ORP 250 Conti-
20 kneter (Fa. List, Arisdorf, Schweiz) eingebracht und das im Knetter durch Polymerisation erzeugte Gel wurde kontinuierlich ausgetragen. Die Temperatur des Kühlwassers im Mantel betrug 40°C bei einem gesamten Kühlwasserdurchsatz durch den Mantel von 12 m³/h. Während der Polymerisation wurden 14 m³/h Stickstoff als
25 Inertgas durch diesen Knetter geführt. Das Reaktionsvolumen betrug 300 l.

Der Reaktor wurde so betrieben, daß 62 % der Reaktionswärme über die Reaktorwand durch die Mantelkühlung abgeführt wurde und 38 %
30 der Reaktionswärme durch das warme Produktgel ausgetragen wurde. Unter diesen Bedingungen fand kein Wärmeaustrag durch Wasserverdampfung statt.

Die Reaktionslösung hatte am Zulauf eine Temperatur von 23,5°C,
35 und das Produktgel besaß am Austrag eine Temperatur von 64,5°C. Es wurden maximale Produkttemperaturen < 80°C im Reaktor gemessen. Die Verweilzeit des Produkts im Reaktor betrug unter 15 min.

Im erhaltenen Produktgel wurde analytisch ein Restacrylsäurege-
40 halt von 1,23 Gew.-% und ein Feststoffgehalt von 41,0 Gew.-% gefunden. Das Gel wurde getrocknet, gemahlen und durch sieben eine Korngrößenfraktion von 100 - 800 µm erhalten. Das getrocknete Polymer besaß eine Zentrifugenretentionskapazität von 38,8 g/g. Der pH-Wert des Polymers betrug 6,1.

45

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

11

Oberflächennachvernetzung:

Anschließend wurden 20 g Polymer (Korngrößenfraktion 100 - 800 µm) in einem Labormischer (Waring-Mischer) mit Mischaufsatz und abge-
5 stumpften Mischblättern vorgelegt. Bei eingeschaltetem Mischer und niedriger Umdrehungszahl wurden 1 g Nachvernetzungslösung enthaltend 12 mg Ethylenglykoldiglycidylether gelöst in einer Mischung aus 33 Gew.-% 1,2-Propylenglykol und 67 Gew.-% Wasser zudosiert. Das feuchte Polymerpulver wurde danach dem Mischer
10 entnommen und in einer Petrischale bei 150°C 60 Minuten lang im Umluftschrank getrocknet. Nach Absieben der Grobfraktion (> 800 Mikrometer) wurde das erhaltene Produkt anwendungstechnisch untersucht:

15 Zentrifugenretentionskapazität, CRC = 32,2 g/g

AUL 0,7 psi: 26,0 g/g.

Beispiel 2

20

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 600 kg/h Reaktionslösung kontinuierlich polymerisiert, jedoch wurde die Temperatur des Kühlwassers im Reaktormantel auf 90°C geregelt und der Kühlmittel-
durchfluß wurde auf ca. 6 m³/h gedrosselt. Der Reaktor wurde so
25 betrieben, daß 64 % der Reaktionswärme über den Produktaustrag und 36 % über die Verdampfung des Reaktionswassers abgeführt wurden. Es wurden Reaktionstemperaturen von 96 - 98°C im Reaktor festgestellt. Die Verweilzeit im Reaktor betrug unter 15 Minuten. Es fand keine Wärmeabfuhr über die Reaktorwand statt. Es wurde
30 ein Restmonomergehalt an Acrylsäure im Produktgel von 0,25 Gew.-% ermittelt bei einem Feststoffgehalt von 43,0 Gew.-%. Die Reaktoreintrittstemperatur der Reaktionslösung betrug 23,2°C, und die Reaktoraustrittstemperatur des erhaltenen Produktgels betrug 93,2°C.

35

Das erhaltene Gel wurde analog Bsp. 1 getrocknet, gemahlen, gesiebt und oberflächennachvernetzt. Die anwendungstechnischen Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen. Das getrocknete Polymer hatte vor der Oberflächennachvernetzung eine Zentrifugenretenti-
40 onskapazität von 37,8 g/g und einen pH-Wert von 6,1.

Beispiel 3

Es wurde ein Versuch analog zu Beispiel 2 durchgeführt, jedoch
45 wurden statt 600 kg/h nur 450 kg/h an Reaktionslösung dem Reaktor zugeführt. Die Verweilzeit im Reaktor betrug nun ca. 20 min.

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

12

Es wurde ein Restmonomergehalt im Produktgel von 0,15 Gew.-% ermittelt bei einem Feststoffgehalt von 43,1 Gew.-%. Die Reaktoreintrittstemperatur der Reaktionslösung betrug 23,4°C, und die Reaktoraustrittstemperatur des erhaltenen Produktgels betrug 91,7°C.

5 Es wurden maximale Reaktionstemperaturen von 95 - 97°C im Reaktor gemessen.

Das erhaltene Gel wurde analog Bsp. 1 getrocknet, gemahlen, gesiebt und oberflächennachvernetzt. Die anwendungstechnischen

10 Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Das getrocknete Polymer besaß vor der Oberflächennachvernetzung eine Zentrifugenretentionskapazität von 39,5 g/g und einen pH-Wert von 6,1.

Beispiel 4

15

Es wurde ein Versuch analog zu Beispiel 2 durchgeführt.

Es wurde gefunden, daß der Restmonomergehalt des Produktgels 0,30 Gew.-% betrug, während der Feststoffgehalt 42,9 Gew.-% betrug.

20 Die Reaktoreintrittstemperatur der Reaktionslösung betrug 23,4°C, und die Reaktoraustrittstemperatur des erhaltenen Produktgels betrug 93,2°C.

Das erhaltene Gel wurde analog Bsp. 1 getrocknet, gemahlen,

25 gesiebt und oberflächennachvernetzt. Die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt. Das getrocknete Polymer besaß vor der Oberflächennachvernetzung eine Zentrifugenretentionskapazität von 39,4 g/g und einen pH-Wert von 6,1.

30 Beispiel 5

Es wurde ein Versuch analog zu Beispiel 2 durchgeführt, jedoch wurden diesmal 750 kg/h Reaktionslösung dem Reaktor zugeführt. Die Verweilzeit im Reaktor betrug jetzt nur noch ca. 12 min.

35

Es wurde ein Restmonomergehalt des Produktgels von 0,25 Gew.-% und ein Feststoffgehalt von 43,0 Gew.-% ermittelt. Die Reaktoreintrittstemperatur der Reaktionslösung betrug 23,4°C, und die Reaktoraustrittstemperatur des erhaltenen Produktgels betrug 94,8°C.

40 Es wurden maximale Produkttemperaturen von 97 - 99°C im Reaktor gemessen.

Das erhaltene Gel wurde analog Bsp. 1 getrocknet, gemahlen, gesiebt und oberflächennachvernetzt. Die anwendungstechnischen

45 Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Das getrocknete Polymer

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

13

besaß vor der Nachvernetzung eine Zentrifugenretentionskapazität von 36,9 g/g und einen pH-Wert von 6,1.

5 Tabelle 1: Versuche mit und ohne Wärmeabfuhr über die Reaktorwandkühlung

10

Bsp.	Kühlwassertemperatur [°C]	ΔH_K	ΔH_V	ΔH_P	Restmonomere Acrylsäure im Gel [Gew.-%]	CRC*) [g/g]	AUL 0,7 psi*) [g/g]
1	40	62 %	0 %	38 %	1,23	32,2	26,0
2	90	0 %	36 %	64 %	0,25	33,7	25,6

15 *) diese Angaben beziehen sich auf das nachvernetzte Endprodukt der angegebenen Beispiele

ΔH_K : Reaktionswärmeabfuhr durch den Kühlmantel des Reaktors

20 ΔH_V : Reaktionswärmeabfuhr durch die Wasserverdampfung aus dem Produktgel

ΔH_P : Reaktionswärmeabfuhr durch Austrag heißen Produktgels

25 Als gesamte "Reaktionswärme" wird die Summe der eigentlichen Polymerisationswärme und des Wärmeeintrags ins Produkt durch mechanische Rührung angenommen.

Tabelle 2: Versuche ohne Wärmeabfuhr über die Reaktorwandkühlung mit variiertem Eduktdurchsatz

30

Bsp.	Durchsatz an Edukt	ΔH_K	ΔH_V	ΔH_P	Restmonomere Acrylsäure im Gel [Gew.-%]	Produktgel austritts- temperatur [°C]	CRC*) [g/g]	AUL 0,7 psi*) [g/g]
35 3	450	0 %	40 %	60 %	0,15	91,7	34,1	24,8
4	600	0 %	37 %	63 %	0,30	93,2	33,7	24,8
5	750	0 %	35 %	65 %	0,25	94,8	32,7	25,8

40 *) diese Angaben beziehen sich auf das nachvernetzte Endprodukt der angegebenen Beispiele

ΔH_K : Reaktionswärmeabfuhr durch den Kühlmantel des Reaktors

45 ΔH_V : Reaktionswärmeabfuhr durch die Wasserverdampfung aus dem Produktgel

ΔH_P : Reaktionswärmeabfuhr durch Austrag heißen Produktgels

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

14

Die Kühlwassertemperatur betrug bei allen Versuchen 90°C - die Edukteintrittstemperatur lag bei 22 - 24°C.

Als gesamte "Reaktionswärme" wird die Summe der eigentlichen 5 Polymerisationswärme und des Wärmeeintrags ins Produkt durch mechanische Rührung angenommen.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten,
5 feinteiligen, gelförmigen Polymerisaten durch Copoly-
merisieren von
 - a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
 - 10 b) 0,001 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere (a), mindes-
tens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen ent-
haltenden Monomeren und
 - c) 0 bis 20 Mol-% bezogen auf die Monomere (a) wasserun-
15 löslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren

in 20 bis 80 gew.-%iger wäßriger Lösung in Gegenwart von In-
itiator bei Temperaturen von 0 bis 140°C, wobei man die
wäßrige Lösung der Monomeren zusammen mit dem Initiator und
20 einem Inertgas kontinuierlich einem Mischknetzer mit mindes-
tens zwei achsparallel rotierenden Wellen zuführt, wobei sich
auf den Wellen mehrere Knet- und Transportelemente befinden,
die eine Förderung der am Anfang des Mischkneters zugegebenen
Stoffe in axialer Richtung zum Ende des Mixers bewirken,
25 dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Wärmeabfuhr durch
Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch mindestens
5 % der Reaktionswärme und der Anteil der Wärmeabfuhr durch
Produktaustrag mindestens 25 % der Reaktionswärme beträgt und
die restliche Wärmeabfuhr über Kühlung der Reaktorwände er-
30 folgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Reaktionswärme zu insgesamt mindestens 50 % durch Produktaus-
trag und Wasserverdampfung abgeführt wird.
35
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
der Massendurchsatz an Monomerlösung mindestens 1000 kg/hm³
und der Inertgasstrom mindestens 100 l/hm³ beträgt.
- 40 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
net, daß die Monomere a) aus der Gruppe Acrylsäure, Meth-
acrylsäure sowie den Alkali- oder Ammoniumsalzen dieser
Säuren, Acrylamid und/oder Methacrylamid sind.
- 45 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
net, daß das Reaktorvolumen mindestens 0,10 m³ beträgt.

WO 01/38402

PCT/EP00/11098

16

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wellen des Mischkneters gegenläufig rotieren.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Temperatur im Reaktor mindestens 70°C, die Abgastemperatur mindestens 60°C und die Produkttemperatur beim Austrag aus dem Reaktor mindestens 60°C beträgt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Inertgas Stickstoff, ein Edelgas, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Schwefelhexafluorid oder Mischungen dieser Gase einsetzt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Inertgas ganz oder teilweise durch eine chemische Reaktion im Mischkneter erzeugt.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern 1st Application No

PCT/EP 00/11098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F2/10 C08F2/01 B01J19/20 B01J14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 34 32 690 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 21 March 1985 (1985-03-21) cited in the application the whole document	1-9
Y	GB 2 177 410 A (MILCHEM INC) 21 January 1987 (1987-01-21) claims	1-9
A	EP 0 223 063 A (BASF AG) 27 May 1987 (1987-05-27) cited in the application abstract; claims	1-9
A	DE 197 10 212 A (BASF AG) 17 September 1998 (1998-09-17) claims	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 2001

Date of mailing of the international search report

05/02/2001

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

POLLIO, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11098

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3432690	A	21-03-1985	JP 1592365 C	14-12-1990
			JP 2014361 B	06-04-1990
			JP 60055002 A	29-03-1985
			CA 1258338 A	08-08-1989
			FR 2551445 A	08-03-1985
			GB 2146343 A, B	17-04-1985
			KR 8904063 B	18-10-1989
GB 2177410	A	21-01-1987	DE 3621429 A	08-01-1987
			JP 62084108 A	17-04-1987
EP 0223063	A	27-05-1987	DE 3537276 A	23-04-1987
			AT 63323 T	15-05-1991
			AU 595545 B	05-04-1990
			AU 6414786 A	30-04-1987
			DE 3679150 D	13-06-1991
			JP 2031045 C	19-03-1996
			JP 7064897 B	12-07-1995
			JP 62100507 A	11-05-1987
			US 4769427 A	06-09-1988
DE 19710212	A	17-09-1998	NONE	